

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-73276

(43) 公開日 平成6年(1994)3月15日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P B	8933-4 J		
C 0 8 K 7/00	K K F	7242-4 J		
	K K F	7242-4 J		
P 1 6 F 15/02	Q	9138-3 J		
// (C 0 8 L 67/02				

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平4-230127

(22) 出願日 平成4年(1992)8月28日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都中央区京橋2丁目3番19号

(72) 発明者 白井 安則

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱
レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 倉地 与志也

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱
レイヨン株式会社豊橋事業所内

(72) 発明者 吉田 友彦

愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2三菱
レイヨン株式会社豊橋事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 制振性ポリエステル樹脂組成物およびポリエステル樹脂成形体

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性および機械的強度を損なうことなく優れた振動減衰性を有する制振性ポリエステル樹脂組成物ならびに成形体を得る。

【構成】 熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部と、繊維状強化材5～150重量部と、板状強化材5～60重量部とからなるポリエステル樹脂組成物、およびこのポリエステル樹脂組成物からなり固有減衰能が5.0%以上であるポリエステル樹脂成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部に対して、繊維状強化材5～150重量部および板状強化材5～60重量部を配合してなることを特徴とする制振性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項2】 ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアクリル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムにエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合してなることを特徴とする請求項1記載の制振性ポリエステル樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部と、繊維状強化材5～150重量部と、板状強化材5～60重量部とからなり、固有減衰能が5.0%以上であることを特徴とするポリエステル樹脂成形体。

【請求項4】 ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアクリル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムにエポキシ基含有ビニル系単量体をグラフト重合してなることを特徴とする請求項3記載のポリエステル樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、自動車部品、電器・電子機械部品等の制振性を要求される成形材料用に用いられるポリエステル樹脂組成物に関し、さらに詳しくは耐熱性、機械的特性および振動減衰性に優れた制振性ポリエステル樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 各種成形材料用に使用されるポリエステル樹脂としては、優れた耐熱性および機械的特性を有することから、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートに代表される芳香族ポリエステルが用いられている。近年、自動車のエンジン周りの部品、ミラー関係の部品、オーディオ関係の部品等に対しては、耐熱性や機械的特性とともに振動減衰性が要求されるようになってきている。しかし、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル樹脂では、耐熱性および機械的特性には優れているものの、振動減衰性については十分なものではなかった。

【0003】 そこで、芳香族ポリエステル樹脂にガラス繊維等の強化繊維あるいは無機充填材等を配合し、剛性の向上による振動減衰性の向上を行う試みや、ポリエステルエラストマーや熱可塑性ポリウレタン等のゴム成分を配合することによって、振動減衰性を向上させる試み等がなされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、強化繊維あるいは無機充填材等を配合する方法では、若干の振動減衰性の向上は見られるものの、未だ満足のできるものではなかった。また、ゴム成分を配合する方法では振動減衰性は向上するものの、ポリエステル樹脂の特徴である耐熱性および機械的特性を損なうものであった。そこで、本発明の目的は、ポリエステル樹脂の優れた耐熱性および機械的特性を損なうことなく、優れた振動減衰性を有する制振性ポリエステル樹脂組成物を得ることである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者等は、このような状況に鑑み、ポリエステル樹脂組成物の振動減衰性について鋭意検討した結果、芳香族ポリエステル樹脂にポリオルガノシロキサン系グラフト重合体を配合されることによって、耐熱性および機械的特性を損なうことなく、優れた振動減衰性を有するポリエステル樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明に到達したものである。

【0006】 すなわち、本発明の制振性ポリエステル樹脂組成物は、熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部に対して、繊維状強化材5～150重量部および板状強化材5～60重量部を配合してなることを特徴とするものである。また、本発明のポリエステル樹脂成形体は、熱可塑性ポリエステル樹脂60～99重量%とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体40～1重量%とからなる樹脂成分100重量部と、繊維状強化材5～150重量部と、板状強化材5～60重量部とからなり、固有減衰能が5.0%以上であることを特徴とするものである。

【0007】 本発明において、熱可塑性ポリエステル樹脂とは、芳香族重合体の連鎖単位に有する芳香族ポリエステルであって、芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体とジオール成分あるいはそのエステル形成誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないしは共重合体である。

【0008】 酸成分として使用される芳香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成誘導体としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレン1,4-または2,6-ジカルボン酸、ビス(φ-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等、またはこれらのジアルキルエステル、ジアリルエステル等のエステル形成誘導体等が挙げられる。また、酸成分としては、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、シュウ酸、コハク酸等の脂肪族ジカルボン酸、またはこれらのエステル形成誘導体等を併せて使用することもできる。

【0009】 ジオール成分としては、エチレングリ

3

コール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、デカメチレングリコール、シクロヘキサジオール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられる。

【0010】本発明において、好ましく使用される熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレート等が挙げられるが、中でもポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートあるいはこれらを主体とする共重合体が、適度の機械的強度を有する点で好ましい。このような熱可塑性ポリエステル樹脂は、樹脂成分中に60~99重量%の範囲で含有され、好ましくは70~90重量%の範囲である。これは、熱可塑性ポリエステル樹脂が60重量%未満では、耐熱性および機械的強度が低下するためであり、逆に99重量%を超えると振動減衰性向上の効果がなためである。

【0011】また、熱可塑性ポリエステル樹脂としては、フェノール/ネトラクロロエタンの混合溶媒中(重量比1/1)、23℃の温度下での極限粘度 $[\eta]$ が0.5~1.4であることが好ましい。これは、極限粘度が0.5未満では成形品の強度が低下し、逆に1.4を超えると成形時の流動性が低下して充填性が十分でなくなるおそれがあるためである。本発明で使用されるポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、樹脂成分中に40~1重量%の範囲で含有され、好ましくは30~10重量%の範囲である。これは、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体が40重量%を超えると、耐熱性および機械的強度が低下するためであり、逆に1重量%未満では振動減衰性向上の効果がなためである。

【0012】ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、ポリオルガノシロキサングムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムとからなる複合ゴムにエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上のビニル系単量体をグラフト共重合させてなるものが好ましい。エポキシ基含有ビニル系単量体由来成分が、グラフト共重合体中に1~40重量%、好ましくは5~30重量%含有されていれば、エポキシ基含有ビニル系単量体以外の他のビニル系単量体を共にグラフト共重合させてもよい。これは、グラフト共重合体中に占めるエポキシ基含有ビニル系単量体が1重量%未満では、ポリエステル樹脂とポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体との相溶性が不良となる傾向にあり、逆に40重量%を超えると溶融混練時にゲル化を生じる可能性があるためである。

4

【0013】エポキシ基含有ビニル系単量体としては、例えば、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、ビニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ヒドロキシ(メタ)アクリレートのグリシジルエーテル、グリシジリトコネート等が挙げられ、これらを単独または2種以上を組合せて使用することができる。中でも、グリシジルメタクリレートが好ましい。

【0014】エポキシ基含有ビニル系単量体と共重合可能な他のビニル系単量体としては、例えば、メチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステル、スチレン、ハロゲン置換スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン等の芳香族アルケニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル化合物等が挙げられ、これらを単独または2種以上を組合せて使用することができる。グラフト共重合体におけるグラフトされたビニル系単量体由来成分の割合は5~50重量%であり、好ましくは10~30重量%である。

【0015】また、本発明で使用するポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、その平均粒子径が0.08~0.6 μ mの範囲にあることが好ましい。これは、平均粒子径が0.08 μ m未満であると十分な衝撃強度が得られ難く、0.6 μ mを超えると成形体の表面外観が悪化するためである。このような平均粒子径を有するポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体は、複合ゴムラテックスの存在下でエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体を一段または多段で乳化グラフト重合することによって得ることができる。なお、エポキシ基含有ビニル系単量体以外の単量体を使用して多段でグラフト重合する場合は、最終段でエポキシ基含有ビニル系単量体を添加することが好ましい。

【0016】なお、グラフト重合においては、グラフト共重合体の枝にあたる成分(ここではエポキシ基含有ビニル系単量体を含む1種以上の単量体由来成分)が幹成分(ここでは複合ゴム)にグラフトせずに枝成分だけで重合して得られるフリーポリマーも副生し、グラフト共重合体とフリーポリマーの混合物として得られるが、本発明においてはこの両者を合わせてグラフト共重合体という。

【0017】ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体を構成する複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサングム成分1~99重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分99~1重量%とが、分離できないように相互に絡み合った一体化構造を有し、ポリオルガノシロキサングム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分との合計量が100重量%であるものが好ましい。これは、複合ゴムとしてポリオルガノシロキサン

5

ゴム成分が99重量%を超えると成形体の表面外観が悪化し、逆に1重量%未満であると耐衝撃性が低下する傾向にあるためである。さらに好ましくは、ポリオルガノシロキサンゴム成分が5~95重量%とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分が95~5重量%とからなるものである。

【0018】上記複合ゴムを構成するポリオルガノシロキサンゴムは、オルガノシロキサンとポリオルガノシロキサン用架橋剤(以下架橋剤Aという)および所望によりポリオルガノシロキサンゴム用グラフト交差剤(以下

グラフト交差剤Aという)を乳化重合することによって

微粒子として得ることができる。

【0019】ポリオルガノシロキサンの調製に用い

られるオルガノシロキサンとしては、3員環以上の環状

オルガノシロキサンが用いられ、好ましくは3~6員環

のものである。このような環状オルガノシロキサンとし

ては、例えば、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オ

クタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロ

ペンタシロキサン、ドデカメチルシクロヘキサシロキ

サン、トリメチルトリフェニルシクロトリシロキサン、

20 テトラメチレンテトラフェニルシクロテトラシロキサ

ン、

オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げら

れ、これらを単独あるいは2種以上を混合して使用する

ことができる。

【0020】架橋剤Aとしては、トリアルコキシアルキ

ルあるいはアリールシランまたはテトラアルコキシシラ

ン等の3官能あるいは4官能のものが用いられ、例え

ば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニル

シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ

ン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラ

ン等が挙げられる。中でも、テトラエトキシシランに代

表されるテトラアルコキシシランが好ましい。

【0021】グラフト交差剤Aとしては、ポリオルガノ

シロキサンゴムを調製する際には反応せず、その後の複

合ゴム調製のためのポリオルガノシロキサン存在下

でのポリ(メタ)アクリレートゴムの重合の際あるいは

グラフト重合の際に反応する反応基を有するシロキサン

であり、例えば、次の一般式(1)~(4)で示される

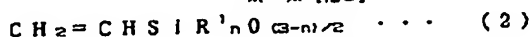
単位を形成し得る化合物等を挙げるることができる。

【0022】

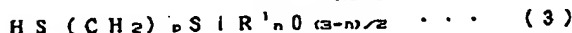
【化1】



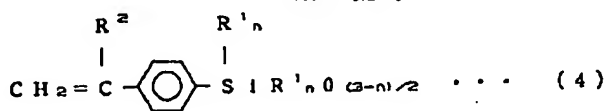
【0023】 ※ ※ 【化2】



【0024】 ★ ★ 【化3】



【0025】 ☆ ☆ ☆ 【化4】



【0026】(各式中、R¹はメチル基、エチル基、ブ

ロピル基またはフェニル基を示し、R²は水素原子また

はメチル基を示し、nは0、1または2を示し、pは1

~6の整数を示す。)中でも、一般式(1)で示される

単位を形成し得る(メタ)アクリロイルオキシアルキル

シロキサンが、グラフト効率がよく効率的にグラフト鎖

を形成することができるとともに、これを用いた本発明

の組成物が優れた衝撃強度を有するため好ましい。(メ

タ)アクリロイルオキシアルキルシロキサンの中では、

メタクリロイルオキシアルキルシロキサンが好ましく、例

えば、β-メタクリロイルオキシエチルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシプロピルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシブチルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシペンチルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシヘキシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシセプチルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシオクチルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシノニルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシウンデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシドデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシトリデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシテトラデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシペンタデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシヘキサデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシヘプタデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシオクタデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシノナデシルジメチルシ

ラン、γ-メタクリロイルオキシデカデシルジメチルシ

ン、オクタフェニルシクロテトラシロキサン等が挙げら

れ、これらを単独あるいは2種以上を混合して使用する

ことができる。

【0020】架橋剤Aとしては、トリアルコキシアルキ

ルあるいはアリールシランまたはテトラアルコキシシラ

ン等の3官能あるいは4官能のものが用いられ、例え

ば、トリメトキシメチルシラン、トリエトキシフェニル

シラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラ

ン、テトラn-プロポキシシラン、テトラブトキシシラ

ン等が挙げられる。中でも、テトラエトキシシランに代

表されるテトラアルコキシシランが好ましい。

【0021】グラフト交差剤Aとしては、ポリオルガノ

シロキサンゴムを調製する際には反応せず、その後の複

合ゴム調製のためのポリオルガノシロキサン存在下

でのポリ(メタ)アクリレートゴムの重合の際あるいは

グラフト重合の際に反応する反応基を有するシロキサン

であり、例えば、次の一般式(1)~(4)で示される

単位を形成し得る化合物等を挙げるることができる。

【0022】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

【化1】

7

ガノシロキサンに由来する成分の含有量は60重量%以上、好ましくは70重量%以上であり、架橋剤Aに由来する成分の含有量は0.1~30重量%であり、グラフト交差剤Aに由来する成分の含有量は0~10重量%である。

【0029】このポリオルガノシロキサンゴム成分のラテックスの製造にあたっては、例えば、米国特許第2891920号明細書、同第3294725号明細書等に記載された方法を用いることができる。本発明においては、オルガノシロキサンと架橋剤Aとグラフト交差剤Aとの混合液をアルキルベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸等のスルホン酸系乳化剤の存在下で、例えばホモナイザー等を用いて水と剪断混合する方法で製造することが好ましい。スルホン酸系乳化剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸がオルガノシロキサンの乳化剤として作用すると同時に、重合開始剤としても作用するので好ましい。この際、アルキルベンゼンスルホン酸金属塩、アルキルスルホン酸金属塩等を併用すると、グラフト重合を行う際にポリマーの乳化状態を安定に維持することができ好ましい。

【0030】複合ゴムを構成するポリアルキレン(メタ)アクリレートゴム成分は、以下に示すアルキル(メタ)アクリレート、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用架橋剤(以下架橋剤Bという)およびポリアルキル(メタ)アクリレートゴム用グラフト交差剤(以下グラフト交差剤Bという)を用いて合成することができる。この合成は、好ましくは上記ポリオルガノシロキサンゴムラテックス存在下で乳化重合で行うのが好ましい。これによって、ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムが相互に分離不可能に絡み合って一体化してなる複合ゴムが得られる。

【0031】アルキル(メタ)アクリレートとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等のアルキルアクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート等が挙げられる。中でも、n-ブチルアクリレートを用いることが好ましい。

【0032】架橋剤Bとしては、多官能性(メタ)アクリレートを用いることができ、例えば、エチレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,4-ブチレングリコールジメタクリレート、アリルメタクリレート等が挙げられる。

【0033】グラフト交差剤Bとしては、反応性の異なる2種の不飽和基を有する化合物が用いられ、このような化合物の例としてはアリルメタクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネート等が挙げられる。トリアリルシアヌレートおよびトリアリルイソシ

8

アネートは、いずれも3つのアリル基が反応するときの反応性は等しいように見えるが、最初のアリル基が反応した後で第2、第3のアリル基が反応するときの反応性は、最初のアリル基が反応するときの反応性とは異なるため、反応性の異なる不飽和基を有しているとみなすことができる。アリルメタクリレートの場合は、その2つの不飽和基の中で反応性の低い不飽和基も1部重合中に反応して架橋サイトとして働き、しかも重合時にこれらが全て反応することがないので、残った不飽和基がその後のグラフト重合時にグラフトサイトとして働くものである。これら架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bは、各々単独あるいは2種以上を組合せて用いることができ、アリルメタクリレートにこれら両者を兼ねさせることが好ましい。

【0034】これら架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bの使用量は、それぞれポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中に0.1~10重量%である。架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bとしてアリルメタクリレートを用いる場合には、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分中に0.2~20重量%の範囲で用いれば、その他の架橋剤Bやグラフト交差剤Bを使用しなくてもよい。

【0035】上記ポリオルガノシロキサンゴムとポリアルキル(メタ)アクリレートゴムからなる複合ゴムは、乳化重合法で製造するのが好適であり、まず、ポリオルガノシロキサンゴムを乳化重合法で調製し、次いでこのポリオルガノシロキサンゴムラテックス存在下でアルキル(メタ)アクリレートゴム合成用の単量体を乳化重合するのが好ましい。

【0036】ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分の重合は、ポリオルガノシロキサンゴムラテックス中に上記アルキル(メタ)アクリレート、架橋剤Bおよびグラフト交差剤Bを添加して重合を行う。これらの添加は一括添加でもよく、重合系への滴下でもよい。重合の進行とともに、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分がポリオルガノシロキサンゴム成分と両者の境界において、相互に絡み合った架橋網目を形成し、ポリオルガノシロキサンゴム成分の重合にあたってグラフト交差剤Aを用いた場合には、ポリオルガノシロキサンゴム成分へのポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分のグラフトの生じ、いずれにしても両ゴム成分が実質上相互に分離できない複合ゴムラテックスが得られる。

【0037】この複合ゴムは、ポリオルガノシロキサンゴム成分とポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分とが、一部絡み合った状態で架橋しているため、アセトン、トルエン等の通常の有機溶剤では抽出分離できないものである。本発明で使用する複合ゴムとしては、ポリオルガノシロキサンゴム成分の環状オルガノシロキサンに由来する成分がジメチルシロキサンの繰返し単位を有し、ポリアルキル(メタ)アクリレートゴム成分のアルキル(メタ)アクリレートがn-ブチルアクリレ

トであるものが好ましい。

【0038】本発明で用いられる繊維状強化材としては、ガラス繊維等の無機繊維、炭素繊維、耐熱有機繊維等が挙げられる。具体的には、繊維径1~20 μ m、繊維長10mm以下のガラス繊維または炭素繊維のチョップドストランド、ガラス繊維ミルドファイバー、ピッチ系炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、芳香族ポリイミド繊維、芳香族ポリアミドイミド繊維、およびこれらを組合せたものを使用することができるが、ガラス繊維のチョップドストランドが好ましい。これら繊維状強化材の配合量は、樹脂成分100重量部に対して5~150重量部の範囲である。これは、繊維状強化材が150重量部を超えると流動加工性が低下するためであり、逆に5重量部未満では十分な機械的特性が得られないためである。

【0039】本発明で用いられる板状充填材としては、マイカ、ガラスフレーク、タルク等が挙げられる。具体的には、粒径5~700 μ mのマイカ、ガラスフレーク、およびこれらを組合せたものを使用することができるが、特に好ましくはマイカである。これら板状充填材の配合量は、樹脂成分100重量部に対して5~60重量部の範囲である。これは、板状充填材が60重量部を超えると流動加工性が低下するためであり、逆に5重量部未満では振動減衰特性が十分なものが得られないためである。また、粒径が5 μ m未満の場合には振動減衰性に対する効果が少なく、700 μ mを超えると流動加工性および表面外観が低下する傾向にあるためである。

【0040】上記以外に、本発明の効果を損なわない範囲内において、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム等の無機難燃剤、ハロゲン系あるいはリン系等の有機系難燃剤、金属粉等の充填材、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、分散剤、カップリング剤、発泡剤、架橋剤、着色剤等の添加剤を添加することもできる。

【0041】上記のようなポリエステル組成物を射出成形等の通常の成形法によって成形され、得られたポリエステル樹脂成形体は固有減衰能が5.0%以上である。これは、固有減衰能が5.0%未満であると制振材料として十分な振動減衰性を示さず、例えば、自動車用ミラー支持部材として使用した場合には、エンジン等の振動を十分に吸収することができずミラーの振動が大きくなるためである。ここで、固有減衰能(S. D. C)は、幅12.7mm、長さ127mm、厚さ3mmの試験片を成形し、この試験片1を図1に示したようなギャップセンサー2及びエレクトロマグネット3を有する装置に固定して、試験片1の一端に自由振動を与えてデジタルオシロスコープを使用して減衰曲線を測定した後、次の式を用いて算出したものである。

【0042】

$$\{\text{数1}\} S. D. C (\%) = (\Delta W / W) \times 100 = \{ (A_n^2 - A_{n+1}^2) / A_n^2 \} \times 100$$

(式中、Wは振動エネルギー、 ΔW は1サイクルに失われるエネルギー、 A_n はn番目の振動の大きさ、 A_{n+1} はn+1番目の振動の大きさを示す。)

【0043】

【実施例】以下、実施例を用いて本発明を具体的に説明する。実施例において、曲げ弾性率はASTMD790に準拠して、荷重たわみ温度はASTMD648に準拠して測定した。また、振動特性の測定は、前述の固有減衰能の測定方法に従って測定した。なお、実施例で用いたポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体としては、ポリオルガノシロキサン系エポキシ8.9重量部にn-ブチルアクリレート71.1重量部と架橋剤等を添加してラジカル重合を行い、得られた複合ゴムラテックスにメチルメタクリレート10重量部とグリシジルメタクリレート10重量部をグラフト重合させたものを用いた。

【0044】実施例1~9

固有粘度 $[\eta]$ が1.0のポリブチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径13 μ mで繊維長3mmのガラス繊維および粒径5~600 μ mのマイカとを表1に示した割合で配合し、V型ブレンダー中で5分間均一に混合した。この混合物を直径60mmのベント式溶融押出機に投入し、シリンダー温度250~290℃で押し出し、ポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、直径32mm、3オンスのスクリー式射出成形機で、シリンダー温度250~290℃、金型温度80~130℃、成形サイクル40秒にて射出成形し試験片を得た。得られた試験片を用いて、曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有減衰能を測定し、その結果を表1に示した。

【0045】実施例10~18

固有粘度 $[\eta]$ が0.8のポリエチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径13 μ mで繊維長3mmのガラス繊維および粒径5~600 μ mのマイカとを表1に示した割合で配合し、実施例1~9と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、実施例1~9と同様の方法で試験片を成形し、得られた試験片を用いて曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有減衰能を測定し、その結果を表1に示した。

【0046】比較例1~7

固有粘度 $[\eta]$ が1.0のポリブチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径13 μ mで繊維長3mmのガラス繊維および粒径4 μ mのマイカとを表1に示した割合で配合し、実施例1~9と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、実施例1~9と同様の方法で試験片を成形し、得られた試験片を用いて曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有

減衰能を測定し、その結果を表2に示した。

【0047】比較例8～12

固有粘度 $[\eta]$ が0.8のポリエチレンテレフタレート、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維径 $1.3\mu\text{m}$ で繊維長 3mm のガラス繊維および粒径 $4\mu\text{m}$ のマイカを表1に示した割合で配合し、実施例1～9と同様の方法でポリエステル樹脂組成物のペレットを*

*得た。得られたポリエステル樹脂組成物のペレットを、実施例1～9と同様の方法で試験片を成形し、得られた試験片を用いて曲げ弾性率、荷重たわみ温度および固有減衰能を測定し、その結果を表2に示した。

【0048】

【表1】

	PBT (重量%)	PET (重量%)	ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	マイカ		ガラスフレーク		曲げ弾性率 (kg/cm^2)	荷重たわみ 温度 ($^{\circ}\text{C}$)	固有減衰能 (%)
					粒径 (μm)	配合量 (重量部)	粒径 (μm)	配合量 (重量部)			
実施例1	98	-	2	15	7	15	-	-	8.0×10^4	215	5.00
実施例2	98	-	2	15	600	15	-	-	6.5×10^4	221	5.01
実施例3	98	-	2	60	600	40	-	-	11.8×10^4	223	5.04
実施例4	98	-	2	125	600	25	-	-	15.3×10^4	225	5.01
実施例5	98	-	2	60	-	-	600	40	10.9×10^4	223	5.03
実施例6	90	-	10	60	600	15	-	-	9.5×10^4	220	5.12
実施例7	80	-	20	15	7	50	-	-	9.2×10^4	218	5.39
実施例8	80	-	20	15	600	50	-	-	9.6×10^4	220	5.39
実施例9	65	-	35	50	600	15	-	-	6.2×10^4	209	5.49
実施例10	-	98	2	15	7	15	-	-	8.8×10^4	235	5.10
実施例11	-	98	2	15	600	15	-	-	7.0×10^4	237	5.17
実施例12	-	98	2	60	600	40	-	-	12.8×10^4	251	5.19
実施例13	-	98	2	125	600	25	-	-	16.5×10^4	253	5.08
実施例14	-	98	2	60	-	-	600	40	12.0×10^4	251	5.18
実施例15	-	90	10	60	600	15	-	-	10.2×10^4	248	5.36
実施例16	-	80	20	15	7	50	-	-	10.1×10^4	234	5.46
実施例17	-	80	20	15	600	50	-	-	10.4×10^4	238	5.94
実施例18	-	65	35	50	600	15	-	-	9.4×10^4	232	5.52

【0049】

【表2】

	PBT (重量%)	PET (重量%)	ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	マイカ		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	荷重たわみ 温度 (℃)	固有減衰能 (%)
					径径 (μm)	配合量 (重量部)			
比較例1	100	-	-	50	4	15	9.0×10 ⁴	220	4.41
比較例2	99.5	-	0.5	50	4	50	8.8×10 ⁴	218	4.50
比較例3	99.5	-	0.5	15	4	15	6.5×10 ⁴	210	4.55
比較例4	90	-	10	50	-	-	7.9×10 ⁴	216	4.03
比較例5	90	-	10	-	600	15	3.8×10 ⁴	201	4.66
比較例6	55	-	45	50	4	15	5.2×10 ⁴	178	4.72
比較例7	55	-	45	45	-	-	5.1×10 ⁴	176	4.70
比較例8	-	100	-	50	4	15	10.0×10 ⁴	251	4.44
比較例9	-	99.5	0.5	50	4	15	9.8×10 ⁴	250	4.47
比較例10	-	99.5	0.5	15	4	50	7.1×10 ⁴	240	4.51
比較例11	-	90	10	50	-	-	9.6×10 ⁴	249	4.33
比較例12	-	90	10	-	600	15	4.3×10 ⁴	224	4.71
比較例11	-	55	45	50	4	15	6.0×10 ⁴	189	4.76
比較例12	-	55	45	45	-	-	5.9×10 ⁴	187	4.78

【0050】

【発明の効果】本発明の制振性ポリエステル樹脂組成物は、ポリオルガノシロキサン系グラフト共重合体、繊維状強化材および板状強化材を配合することによって、耐熱性および機械的特性を損なうことなく、振動減衰性にも優れた成形品を得ることができるものであり、各種自動車部品、電器・電子関連部品等の制振性を要求される

成形材料として広く使用できるものである。

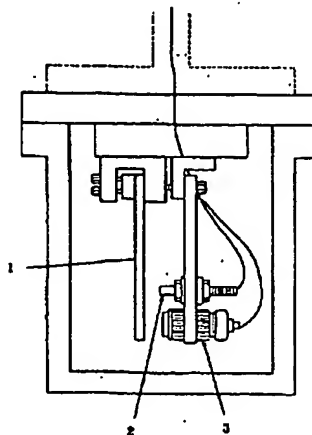
【図面の簡単な説明】

【図1】固有減衰能を測定するための装置を示す図

【符号の説明】

- 1 …… 試験片
- 2 …… ギャップセンサー
- 3 …… エレクトロマグネット

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 51:08

51:06)

(72)発明者 中田 章

広島県大竹市御幸町20番1号三菱レイヨン
株式会社中央研究所内

(72)発明者 西山 勝廣

千葉県野田市山崎2641東京理科大学理工学
部機械工学科内

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the vibration-deadening nature polyester resin constituent which was excellent in thermal resistance, a mechanical property, and periodic-damping nature in more detail about the polyester resin constituent used for the molding materials of which vibration-deadening nature, such as autoparts, and electrical machinery, an electronic machine part, is required.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since it has the outstanding thermal resistance and the outstanding mechanical property as polyester resin used for various molding materials, the aromatic polyester represented by polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate is used. In recent years, from the components of the circumference of the engine of an automobile, mirror-related components, audio-related components, etc., periodic-damping nature is increasingly required with thermal resistance and a mechanical property. However, aromatic polyester resin, such as polyethylene terephthalate and polybutylene terephthalate, was not enough about periodic-damping nature, although excelled in thermal resistance and a mechanical property.

[0003] Then, the attempt which raises periodic-damping nature is made by blending strengthening fiber or inorganic fillers, such as a glass fiber, etc. with aromatic polyester resin, and blending rubber components which improve the periodic-damping nature by rigid improvement, such as an attempt, a polyester elastomer, and thermoplastic polyurethane.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, by the approach of blending strengthening fiber or an inorganic filler, although the improvement in some periodic-damping nature was found, it was not that whose satisfaction is still possible. Moreover, although periodic-damping nature improved by the approach of blending a rubber component, it was what spoils the thermal resistance and the mechanical property which are the description of polyester resin. Then, the purpose of this invention is obtaining the vibration-deadening nature polyester resin constituent which has the outstanding periodic-damping nature, without spoiling the thermal resistance and the mechanical property which were excellent in polyester resin.

[0005]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. reaches [that the polyester resin constituent which has the outstanding periodic-damping nature can be obtained, and] a header and this invention, without spoiling thermal resistance and a mechanical property by blending a polyorganosiloxane system graft polymer with aromatic polyester resin, as a result of examining the periodic-damping nature of a polyester resin constituent wholeheartedly in view of such a situation.

[0006] That is, the vibration-deadening nature polyester resin constituent of this invention is characterized by coming to blend the fibrous reinforcement 5 - the 150 weight sections, and the tabular reinforcement 5 - 60 weight sections to the resinous principle 100 weight section which consists of 60 -

99 % of the weight of thermoplastic polyester resin, and 40 - 1 % of the weight of polyorganosiloxane system graft copolymers. Moreover, the polyester resin Plastic solid of this invention consists of the resinous principle 100 weight section which consists of 60 - 99 % of the weight of thermoplastic polyester resin, and 40 - 1 % of the weight of polyorganosiloxane system graft copolymers, the fibrous reinforcement 5 - the 150 weight sections, and the tabular reinforcement 5 - 60 weight sections, and is characterized by specific damping capacity being 5.0% or more.

[0007] In this invention, thermoplastic polyester resin is aromatic polyester which has aromatic series per chain of a polymer, and is the polymer or copolymer obtained by the condensation reaction which uses aromatic series dicarboxylic acid or its ester formation derivative, a diol component, or its ester formation derivative as a principal component.

[0008] As the aromatic series dicarboxylic acid used as an acid component, or its ester formation derivative, ester formation derivatives [, such as such dialkyl ester and diallyl ester,], such as - diphenyl dicarboxylic acid, and terephthalic-acid, isophthalic acid, phthalic-acid, naphthalene 1, 4- or 2, 6-dicarboxylic acid, bis(p-carboxyphenyl) methane, anthracene dicarboxylic acid, 4, and 4 '4, 4'-diphenyl ether dicarboxylic acid, etc. are mentioned. Moreover, as an acid component, aliphatic series dicarboxylic acid, such as a glutaric acid, an adipic acid, a sebacic acid, oxalic acid, and a succinic acid, or these ester formation derivatives can also be used collectively.

[0009] If it carries out as a diol component, an ethylene glycol, propylene glycol, 1,4-butanediol, neopentyl glycol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, deca methylene glycol, cyclohexane diol, 2, and 2-bis (4-hydroxyphenyl) propane, a polyethylene glycol, Polly 1, 3-propylene glycol, a polytetramethylene glycol, etc. are mentioned.

[0010] In this invention, as thermoplastic polyester resin used preferably, although polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, polypropylene terephthalate, polyhexamethylene terephthalate, polycyclohexane dimethylene terephthalate, polyethylene -2, 6-naphthalate, etc. are mentioned, the copolymer which makes a subject polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, or these especially is desirable at the point of having a moderate mechanical strength. Such thermoplastic polyester resin is contained in 60 - 99% of the weight of the range in a resinous principle, and is 70 - 90% of the weight of the range preferably. This is for thermal resistance and a mechanical strength to fall [thermoplastic polyester resin] at less than 60 % of the weight, and when it exceeds 99 % of the weight conversely, it is because there is no effectiveness on a periodic-damping disposition.

[0011] Moreover, as thermoplastic polyester resin, it is desirable that the limiting viscosity [η] the inside of the mixed solvent of a phenol/tetrachloroethane (weight ratios 1/1) and under the temperature of 23 degrees C is 0.5-1.4. This is because the fluidity at the time of shaping falls and there is a possibility that restoration nature may become less enough, when limiting viscosity falls less than by 0.5 and the reinforcement of mold goods exceeds 1.4 conversely. The polyorganosiloxane system graft copolymer used by this invention is contained in 40 - 1% of the weight of the range in a resinous principle, and is 30 - 10% of the weight of the range preferably. When a polyorganosiloxane system graft copolymer exceeds 40 % of the weight, this is for thermal resistance and a mechanical strength to fall, and is because there is no effectiveness on a periodic-damping disposition at less than 1 % of the weight conversely.

[0012] The thing to which it comes to carry out the graft copolymerization of one or more sorts of vinyl system monomers which contain an epoxy group content vinyl system monomer in the compound rubber which consists of polyorganosiloxane rubber and poly alkyl (meta) acrylate rubber as a polyorganosiloxane system graft copolymer is desirable. Into a graft copolymer, one to 40% of the weight, as long as the component originating in an epoxy group content vinyl system monomer contains five to 30% of the weight preferably, it may carry out the graft polymerization of both other vinyl system monomers other than an epoxy group content vinyl system monomer. When this has the epoxy group content vinyl system monomer occupied in a graft copolymer in the inclination which becomes poor [the compatibility of polyester resin and a polyorganosiloxane system graft copolymer] at less than 1 % of the weight and it exceeds 40 % of the weight conversely, it is because gelation may be produced at the time of melting kneading.

[0013] As an epoxy group content vinyl system monomer, glycidyl methacrylate, glycidyl acrylate, vinyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, the glycidyl ether of hydroxy (meta) acrylate, glycidyl ITOKONETO, etc. are mentioned, it is independent or these can be used combining two or more sorts, for example. Especially, glycidyl methacrylate is desirable.

[0014] As an epoxy group content vinyl system monomer and other copolymerizable vinyl system monomers, vinylcyanide compounds, such as aromatic series alkenyl compounds, such as acrylic ester, such as methacrylic ester, such as methyl methacrylate and 2-ethylhexyl methacrylate, methyl acrylate, ethyl acrylate, and butyl acrylate, styrene, halogenation styrene, alpha methyl styrene, and vinyltoluene, acrylonitrile, and a methacrylonitrile, etc. are mentioned, it is independent or these can be used combining two or more sorts, for example. The rate of the component originating in the vinyl system monomer in a graft copolymer by which the graft was carried out is 5 - 50 % of the weight, and is 10 - 30 % of the weight preferably.

[0015] Moreover, it is desirable that it is in the range the mean particle diameter of whose is 0.08-0.6 micrometers as a polyorganosiloxane system graft copolymer used by this invention. This is for the surface appearance of a Plastic solid to get worse, when sufficient impact strength is hard to be obtained with mean particle diameter being less than 0.08 micrometers and it exceeds 0.6 micrometers. The polyorganosiloxane system graft copolymer which has such mean particle diameter can be obtained by carrying out the emulsification graft polymerization of one or more sorts of monomers which contain an epoxy group content vinyl system monomer under existence of a compound rubber latex one step or multistage. In addition, when carrying out graft polymerization multistage using monomers other than an epoxy group content vinyl system monomer, it is desirable to add an epoxy group content vinyl system monomer in the last stage.

[0016] In addition, in graft polymerization, although the byproduction also of the free polymer from which the component (component originating in one or more sorts of monomers which contain an epoxy group content vinyl system monomer here) equivalent to the branch of a graft copolymer carries out a polymerization, and is obtained only of a branch component, without carrying out a graft to a trunk component (here compound rubber) is carried out and it is obtained as a graft copolymer and mixture of a free polymer, these both are doubled in this invention and it is called a graft copolymer.

[0017] As compound rubber which constitutes a polyorganosiloxane system graft copolymer, it has the unification structure which became entangled mutually so that 1 - 99 % of the weight of polyorganosiloxane rubber components and 99 - 1 % of the weight of the poly alkyl (meta) acrylate rubber components cannot be separated, and that whose total quantity of a polyorganosiloxane rubber component and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component is 100 % of the weight is desirable. This is because it is in the inclination for shock resistance to fall that the surface appearance of a Plastic solid will get worse if a polyorganosiloxane rubber component exceeds 99 % of the weight as compound rubber, and it is less than 1 % of the weight conversely. 5 - 95 % of the weight and the poly alkyl (meta) acrylate rubber component consist [a polyorganosiloxane rubber component] of 95 - 5 % of the weight still more preferably.

[0018] The polyorganosiloxane rubber which constitutes the above-mentioned compound rubber can be obtained as a particle by carrying out the emulsion polymerization of the graft decussation agent for polyorganosiloxane rubber (henceforth the graft decussation agent A) by the ORGANO siloxane, the polyorganosiloxane frame-common-equipment pons agent (henceforth a cross linking agent A), and request.

[0019] As an ORGANO siloxane used for preparation of polyorganosiloxane rubber, the annular ORGANO siloxane of three or more membered-rings is used, and it is the thing of three to 6 membered-ring preferably. As such an annular ORGANO siloxane, hexa methyl cyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, decamethyl cyclopentasiloxane, a dodeca methylcyclohexane siloxane, trimethyl triphenyl cyclotrisiloxane, tetramethylen tetra-phenyl cyclotetrasiloxane, octaphenyl-cyclo tetrasiloxane, etc. are mentioned, and these can be used for independent or two sorts or more, for example, mixing.

[0020] As a cross linking agent A, the thing of three organic functions, such as a thoria RUKOKI sial

kill, an aryl silane, or tetra-alkoxysilane, or four organic functions is used, for example, trimethoxy methylsilane, TORIETOKISHI phenylsilane, a tetramethoxy silane, a tetra-ethoxy silane, tetra-n-propoxysilane, tetra-butoxysilane, etc. are mentioned. Especially, the tetra-alkoxysilane represented by the tetra-ethoxy silane is desirable.

[0021] It is the siloxane which has the reaction radical which does not react as a graft decussation agent. A in case polyorganosiloxane rubber is prepared, but reacts in the case of graft polymerization in the case of the polymerization of the Pori (meta) acrylate rubber under the polyorganosiloxane rubber existence for subsequent compound rubber preparation, for example, the compound which can form the unit shown by following general formula (1) - (4) can be mentioned.

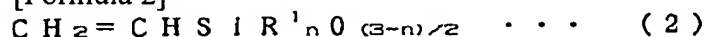
[0022]

[Formula 1]



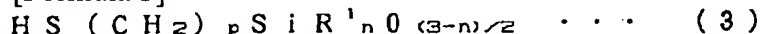
[0023]

[Formula 2]



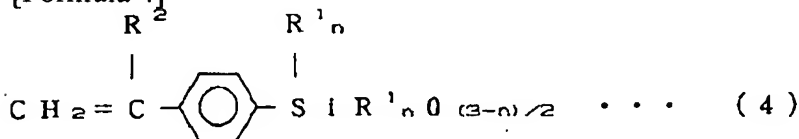
[0024]

[Formula 3]



[0025]

[Formula 4]



[0026] (R1 shows a methyl group, an ethyl group, a propyl group, or a phenyl group among each type.) R2 shows a hydrogen atom or a methyl group, n shows 0, 1, or 2, and p shows the integer of 1-6. While graft efficiency can form a graft chain efficiently highly, since the (meth)acryloyloxy alkyl siloxane which can form the unit shown by the general formula (1) especially has the impact strength excellent in the constituent of this invention using this, it is desirable. In a (meth)acryloyloxy alkyl siloxane A METAKURO yloxy alkyl siloxane is desirable. For example, beta-methacryloyloxyethyl dimethoxymethylsilane, Gamma-methacryloyl oxypropyl methoxydimethylsilane, gamma-methacryloyl oxypropyl dimethoxymethylsilane, gamma-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, gamma-methacryloyloxy propyl ethoxy diethoxysilane, gamma-METAKUROIRUOKISHI propyl diethoxy methylsilane, delta-methacryloyloxybutyl diethoxymethylsilane, etc. are mentioned.

[0027] Vinylmethyldimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, etc. are mentioned as a vinyl siloxane which can form the unit shown by the general formula (2). Moreover, as a mercapto siloxane which can form the unit shown by the general formula (3), gamma-mercapto propyl dimethoxymethylsilane, gamma-mercapto OURO pill trimethoxysilane, gamma-mercapto PUROPIRUJI ethoxyethyl silane, etc. are mentioned. Furthermore, p-vinyl phenylmethyldimethoxysilane etc. is mentioned as a compound which can form the unit shown by the general formula (4).

[0028] The content of the component originating in an annular ORGANO siloxane is 70 % of the weight or more preferably 60% of the weight or more among polyorganosiloxane rubber, the content of the component originating in a cross linking agent A is 0.1 - 30 % of the weight, and the content of the component originating in the graft decussation agent A is 0 - 10 % of the weight.

[0029] In manufacture of the latex of this polyorganosiloxane rubber component, the approach indicated

by the U.S. Pat. No. 2891920 specification, the 3294725 specification, etc. can be used, for example. In this invention, it is desirable to manufacture by the approach of carrying out shearing mixing of the mixed liquor of the ORGANO siloxane, a cross linking agent A, and the graft decussation agent A to water for example, using gay NAIZA etc. under existence of sulfonic-acid system emulsifiers, such as alkylbenzene sulfonic acid and an alkyl sulfonic acid. since it acts as a sulfonic-acid system emulsifier also as that alkylbenzene sulfonic acid acts as an emulsifier of the ORGANO siloxane, simultaneously a polymerization initiator, it is desirable. Under the present circumstances, when an alkylbenzene-sulfonic-acid metal salt, an alkyl sulfonic-acid metal salt, etc. are used together, in case graft polymerization is performed, the emulsification condition of a polymer can be maintained to stability and it is desirable.

[0030] The polyalkylene (meta) acrylate rubber component which constitutes compound rubber is compoundable using the alkyl (meta) acrylate, the poly alkyl (meta) acrylate rubber frame-common-equipment pons agent (henceforth a cross linking agent B), and the graft decussation agent for poly alkyl (meta) acrylate rubber (henceforth the graft decussation agent B) which are shown below. As for this composition, it is desirable to carry out by the emulsion polymerization under the above-mentioned polyorganosiloxane rubber-latex existence preferably. The compound rubber which polyorganosiloxane rubber and poly alkyl (meta) acrylate rubber become entangled mutually non-detachable, and it comes to unify by this is obtained.

[0031] As alkyl (meta) acrylate, alkyl methacrylate, such as alkyl acrylate, such as methyl acrylate, ethyl acrylate, n-propylacrylate, n-butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, hexyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, and n-lauryl methacrylate, etc. is mentioned. Especially, it is desirable to use n-butyl acrylate.

[0032] As a cross linking agent B, polyfunctional (meta) acrylate can be used, for example, ethylene glycol dimethacrylate, a propylene glycol JIMATA chestnut rate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, 1, 4-butylene-glycol dimethacrylate, allyl compound methacrylate, etc. are mentioned.

[0033] The compound which has two sorts of partial saturation radicals from which reactivity differs as a graft decussation agent B is used, and allyl compound methacrylate, a triaryl SHIANU rate, triaryl isocyanate, etc. are mentioned as an example of such a compound. Although reactivity in case, as for each of triaryl SHIANU rates and thoria IRUIISO cyanate, three allyl groups react seems to be equal, it can be considered that it has the partial saturation radical from which reactivity differs since reactivity in case the 2nd and 3rd allyl group reacts after the first allyl group reacts differs from reactivity in case the first allyl group reacts. Since a reactant low partial saturation radical also works [be / it / under / 1 section polymerization / reaction] as a bridge formation site in the two partial saturation radicals in the case of allyl compound methacrylate and these all moreover do not react at the time of a polymerization, the partial saturation radical which remained works as a graft site at the time of subsequent graft polymerization. It is respectively desirable independent or that can use combining two or more sorts and these cross linking agents B and the graft decussation agent B make allyl compound methacrylate serve as these both.

[0034] These cross linking agents B and the amount of the graft decussation agent B used are 0.1 - 10 % of the weight in the poly alkyl (meta) acrylate rubber component, respectively. If it uses in 0.2 - 20% of the weight of the range into the poly alkyl (meta) chestnut rate rubber component in using allyl compound methacrylate as a cross linking agent B and a graft decussation agent B, it is not necessary to use the other cross linking agents B and the graft decussation agent B.

[0035] Manufacturing by the emulsion-polymerization method is suitable for the compound rubber which consists of the above-mentioned polyorganosiloxane rubber and poly alkyl (meta) acrylate rubber, and it is desirable to prepare polyorganosiloxane rubber by the emulsion-polymerization method, and to carry out the emulsion polymerization of the monomer for alkyl (meta) acrylate rubber composition under this polyorganosiloxane rubber-latex existence subsequently first.

[0036] Into polyorganosiloxane rubber RATTEKUSU, the polymerization of the poly alkyl (meta) acrylate rubber component adds the above-mentioned alkyl (meta) acrylate, a cross linking agent B, and the graft decussation agent B, and performs a polymerization. Package addition is sufficient as these

addition, and dropping in a polymerization system is sufficient as it. When the bridge formation mesh to which the poly alkyl (meta) acrylate rubber component became entangled mutually on the boundary of a polyorganosiloxane rubber component and both is formed and the graft decussation agent A is used in the polymerization of a polyorganosiloxane rubber component with advance of a polymerization, the graft of the poly alkyl (meta) acrylate rubber component to a polyorganosiloxane rubber component arises, and compound rubber RATTEKUSU which both the rubber component cannot divide into both parenchyma tops anyway is obtained.

[0037] Since a part of polyorganosiloxane rubber component and poly alkyl (meta) acrylate rubber component are constructing the bridge in the condition of having become entangled, this compound rubber cannot carry out extraction separation by the usual organic solvents, such as an acetone and toluene. As compound rubber used by this invention, the component originating in the annular ORGANO siloxane of a polyorganosiloxane rubber component has the repeat unit of dimethylsiloxane, and that whose alkyl (meta) acrylate of the poly alkyl (meta) acrylate rubber component is n-butyl acrylate is desirable.

[0038] As fibrous reinforcement used by this invention, inorganic fibers, such as a glass fiber, a carbon fiber, heat-resistant organic fiber, etc. are mentioned. Although the chopped strand of 1-20 micrometers of diameters of fiber, the glass fiber not more than fiber length 10mm, or a carbon fiber, a glass fiber milled fiber, a pitch based carbon fiber, aromatic polyamide fiber, aromatic polyimide fiber, aromatic series polyamidoimide fiber, and the thing that combined these can specifically be used, the chopped strand of a glass fiber is desirable. The loadings of these fibrous reinforcement are the range of the 5 - 150 weight section to the resinous principle 100 weight section. This is for flow workability to fall, when fibrous reinforcement exceed the 150 weight sections, and it is because mechanical property conversely sufficient in under 5 weight sections is not acquired.

[0039] If it is with the tabular filler used by this invention and carries out, a mica, a glass flake, talc, etc. are mentioned. Although a mica with a particle size of 5-700 micrometers, a glass flake, and the thing that combined these can specifically be used, it is a mica especially preferably. The loadings of these tabular filler are the range of 5 - 60 weight section to the resinous principle 100 weight section. This is for flow workability to fall, when a tabular filler exceeds 60 weight sections, and it is because what has a periodic-damping property under with 5 conversely enough weight sections is not obtained. Moreover, when particle size is less than 5 micrometers, and there is little effectiveness over periodic-damping nature and it exceeds 700 micrometers, it is because it is in the inclination for flow workability and a surface appearance to fall.

[0040] In addition to the above, additives, such as fillers, such as organic system flame retarders, such as inorganic flame retarders, such as a magnesium hydroxide and an aluminum hydroxide, a halogen system, or the Lynn system, and a metal powder, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a dispersant, a coupling agent, a foaming agent, a cross linking agent, and a coloring agent, can also be added within limits which do not spoil the effectiveness of this invention.

[0041] The specific damping capacity of the polyester resin Plastic solid which was fabricated by the usual fabricating methods, such as injection molding, and was acquired in the above polyester constituents is 5.0% or more. When this does not show periodic-damping nature sufficient as a high-damping material that specific damping capacity is less than 5.0%, for example, it is used as mirror supporter material for automobiles, it is because an engine vibration cannot fully be absorbed but vibration of a mirror becomes large. Here, a test piece with width of face of 12.7mm, a die length [of 127mm], and a thickness of 3mm is fabricated, and it fixes to the equipment which has the gap sensor 2 and the electro magnet 3 as showed this test piece 1 to drawing 1 , and specific damping capacity (S. D.C) is computed using the following formula, after giving free vibration to the end of a test piece 1 and measuring a decay curve using a digital oscilloscope.

[0042]

[Equation 1] $S. D.C(\%) = (\Delta W / W) \times 100 = \{ (A_n - A_{n+1}) / A_n \} \times 100$ (the energy with which vibrational energy and ΔW are lost for W by 1 cycle, and A_n show the magnitude of the n -th vibration among a formula, and A_{n+1} shows the magnitude of the $n+1$ st vibration.)

[0043]

[Example] Hereafter, this invention is concretely explained using an example. In the example, the bending elastic modulus measured load ***** temperature based on ASTM D648 based on ASTM D790. Moreover, measurement of an oscillation characteristic was measured according to the measuring method of the above-mentioned specific damping capacity. In addition, what the n-butyl acrylate 71.1 weight section, a cross linking agent, etc. were added [what] in the polyorganosiloxane air tex 8.9 weight section, and the radical polymerization was performed [what] as a polyorganosiloxane system graft copolymer used in the example, and carried out the graft polymerization of the methyl methacrylate 10 weight section and the glycidyl methacrylate 10 weight section to the obtained compound rubber latex was used.

[0044] One to example 9 intrinsic viscosity [eta] blended at a rate which showed the glass fiber with a fiber length of 3mm and the mica with a particle size of 5-600 micrometers in Table 1 by the polybutylene terephthalate of 1.0, the polyorganosiloxane system graft copolymer, and 13 micrometers of diameters of fiber, and was mixed to homogeneity for 5 minutes in the V type blender. This mixture was fed into the vent type melting extruder with a diameter of 60mm, it extruded at 250-290 degrees C of cylinder temperatures, and the pellet of a polyester resin constituent was obtained. Injection molding of the pellet of the obtained polyester resin constituent was carried out in cylinder-temperature [of 250-290 degrees C], die-temperature [of 80-130 degrees C], and molding cycle 40 seconds with the diameter of 32mm, and the 3 uncia screw type injection molding machine, and the test piece was obtained. Using the obtained test piece, a bending elastic modulus, load deflection temperature, and specific damping capacity were measured, and the result was shown in Table 1.

[0045] Ten to example 18 intrinsic viscosity [eta] blended at a rate which showed the glass fiber with a fiber length of 3mm and the mica with a particle size of 5-600 micrometers in Table 1 by the polyethylene terephthalate of 0.8, the polyorganosiloxane system graft copolymer, and 13 micrometers of diameters of fiber, and the pellet of a polyester resin constituent was obtained by the same approach as examples 1-9. A bending elastic modulus, load deflection temperature, and specific damping capacity were measured using the test piece which fabricated the test piece by the same approach as examples 1-9, and was obtained in the pellet of the obtained polyester resin constituent, and the result was shown in Table 1.

[0046] One to example of comparison 7 intrinsic viscosity [eta] blended at a rate which showed the glass fiber with a fiber length of 3mm and the mica with a particle size of 4 micrometers in Table 1 by the polybutylene terephthalate of 1.0, the polyorganosiloxane system graft copolymer, and 13 micrometers of diameters of fiber, and the pellet of a polyester resin constituent was obtained by the same approach as examples 1-9. A bending elastic modulus, load deflection temperature, and specific damping capacity were measured using the test piece which fabricated the test piece by the same approach as examples 1-9, and was obtained in the pellet of the obtained polyester resin constituent, and the result was shown in Table 2.

[0047] Eight to example of comparison 12 intrinsic viscosity [eta] blended at a rate which showed the glass fiber with a fiber length of 3mm and the mica with a particle size of 4 micrometers in Table 1 by the polyethylene terephthalate of 0.8, the polyorganosiloxane system graft copolymer, and 13 micrometers of diameters of fiber, and the pellet of a polyester resin constituent was obtained by the same approach as examples 1-9. A bending elastic modulus, load deflection temperature, and specific damping capacity were measured using the test piece which fabricated the test piece by the same approach as examples 1-9, and was obtained in the pellet of the obtained polyester resin constituent, and the result was shown in Table 2.

[0048]

[Table 1]

	PBT (重量%)	PET (重量%)	ポリカーボネート 共重合体 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	マイカ		ガラスフレーク		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	荷重たわみ 温度 (℃)	固有減衰能 (%)
					粒径 (μm)	配合量 (重量部)	粒径 (μm)	配合量 (重量部)			
実施例 1	98	-	2	15	7	15	-	-	6.0×10^4	215	5.00
実施例 2	98	-	2	15	600	15	-	-	6.5×10^4	221	5.01
実施例 3	98	-	2	60	600	40	-	-	11.9×10^4	223	5.04
実施例 4	98	-	2	125	600	25	-	-	15.3×10^4	225	5.01
実施例 5	98	-	2	60	-	-	600	40	10.9×10^4	223	5.03
実施例 6	90	-	10	50	600	15	-	-	9.5×10^4	220	5.12
実施例 7	80	-	20	15	7	50	-	-	9.2×10^4	218	5.39
実施例 8	80	-	20	15	600	50	-	-	9.6×10^4	220	5.39
実施例 9	65	-	35	50	600	15	-	-	6.2×10^4	209	5.49
実施例 10	-	98	2	15	7	15	-	-	6.8×10^4	235	5.10
実施例 11	-	98	2	15	600	15	-	-	7.0×10^4	237	5.17
実施例 12	-	98	2	60	600	40	-	-	12.8×10^4	251	5.19
実施例 13	-	98	2	125	600	25	-	-	16.5×10^4	253	5.06
実施例 14	-	98	2	60	-	-	600	40	12.0×10^4	251	5.16
実施例 15	-	90	10	50	600	15	-	-	10.2×10^4	248	5.36
実施例 16	-	80	20	15	7	50	-	-	10.1×10^4	234	5.46
実施例 17	-	80	20	15	600	50	-	-	10.4×10^4	238	5.94
実施例 18	-	65	35	50	600	15	-	-	9.4×10^4	232	5.52

[0049]

[Table 2]

	P B T (重量%)	P E T (重量%)	シリカ/シリコン系グラフト 共重合体 (重量%)	ガラス繊維 (重量部)	マイカ		曲げ弾性率 (kg/cm ²)	荷重たわみ 温度 (℃)	固有減衰能 (%)
					粒径 (μm)	配合量 (重量部)			
比較例 1	100	-	-	50	4	15	9.0×10^4	220	4.41
比較例 2	99.5	-	0.5	50	4	50	8.8×10^4	218	4.50
比較例 3	99.5	-	0.5	15	4	15	6.5×10^4	210	4.55
比較例 4	90	-	10	50	-	-	7.9×10^4	216	4.03
比較例 5	90	-	10	-	600	15	3.8×10^4	201	4.66
比較例 6	55	-	45	50	4	15	5.2×10^4	178	4.72
比較例 7	55	-	45	45	-	-	5.1×10^4	176	4.70
比較例 8	-	100	-	50	4	15	10.0×10^4	251	4.44
比較例 9	-	99.5	0.5	50	4	15	9.8×10^4	250	4.47
比較例 10	-	99.5	0.5	15	4	50	7.1×10^4	240	4.51
比較例 11	-	90	10	50	-	-	9.6×10^4	249	4.33
比較例 12	-	90	10	-	600	15	4.3×10^4	224	4.71
比較例 11	-	55	45	50	4	15	6.0×10^4	189	4.76
比較例 12	-	55	45	45	-	-	5.9×10^4	187	4.76

[0050]

[Effect of the Invention] Without spoiling thermal resistance and a mechanical property by blending a polyorganosiloxane system graft copolymer, fibrous reinforcement, and tabular reinforcement, the vibration-deadening nature polyester resin constituent of this invention can obtain mold goods excellent also in periodic-damping nature, and they can be widely used for it as a molding material of which vibration-deadening nature, such as various autoparts, and electrical machinery, an electronic associated part, is required.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The vibration-deadening nature polyester resin constituent characterized by coming to blend the fibrous reinforcement 5 - the 150 weight sections, and the tabular reinforcement 5 - 60 weight sections to the resinous principle 100 weight section which consists of 60 - 99 % of the weight of thermoplastic polyester resin, and 40 - 1 % of the weight of polyorganosiloxane system graft copolymers.

[Claim 2] The vibration-deadening nature polyester resin constituent according to claim 1 characterized by coming to carry out the graft polymerization of the epoxy group content vinyl system monomer to the compound rubber which a polyorganosiloxane system graft copolymer becomes from polyorganosiloxane rubber and poly acrylic (meta) acrylate rubber.

[Claim 3] The polyester resin Plastic solid which consists of the resinous principle 100 weight section which consists of 60 - 99 % of the weight of thermoplastic polyester resin, and 40 - 1 % of the weight of polyorganosiloxane system graft copolymers, the fibrous reinforcement 5 - the 150 weight sections, and the tabular reinforcement 5 - 60 weight sections, and is characterized by specific damping capacity being 5.0% or more.

[Claim 4] The polyester resin Plastic solid according to claim 3 characterized by coming to carry out the graft polymerization of the epoxy group content vinyl system monomer to the compound rubber which a polyorganosiloxane system graft copolymer becomes from polyorganosiloxane rubber and poly acrylic (meta) acrylate rubber.

[Translation done.]